

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

WEST

 [Generate Collection](#)

L3: Entry 12 of 18

File: JPAB

Jun 15, 1999

PUB-NO: JP411157897A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11157897 A
TITLE: CONCRETE ADMIXTURE

PUBN-DATE: June 15, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
YAMATO, FUJIO	
SATO, HARUYUKI	
HAMADA, DAISUKE	
SATO, TAKAHIRO	
SHIROTA, KYOICHI	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KAO CORP	

APPL-NO: JP09331377
APPL-DATE: December 2, 1997

INT-CL (IPC): C04 B 24/26; C08 F 290/06

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a concrete admixture without viscosity reduction and the retardation of solidification by polymerizing an esterification compd. between polyethylene glycol sealing lower alkyl at a one-side terminal having plural different chain lengths and (meth)acrylic acid and the (meth)acrylic acid in a specified weight ratio.

SOLUTION: A monomer (A) represented by formula I, a monomer (B) represented by formula II, a monomer (C) represented by formula III and further, a monomer (D) represented by formula IV, V or VI and a monomer (E) represented by formula VII are polymerized in a weight ration of $A/B/C=(51-80)/(10-45)/(1-40)$, a weight ratio $(A+D+E)/B/C=(51-80)/(10-45)/-(1-40)$ and a weight ratio $A/(D+E)=(50-100)/(0-50)$ to obtain an objective admixture comprising a copolymer having a wt. average mol.wt. of 10,000-200,000. In the formulae, R

COPYRIGHT: (C)1999, JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-157897

(43)公開日 平成11年(1999)6月15日

(51)Int.Cl.⁶

C 0 4 B 24/26

識別記号

F I

C 0 4 B 24/26

F

A

D

E

H

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁) 最終頁に統く

(21)出願番号

特願平9-331377

(22)出願日

平成9年(1997)12月2日

(71)出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72)発明者 俊 富士桜

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

(72)発明者 佐藤 治之

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

(72)発明者 浜田 大輔

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

(74)代理人 弁理士 古谷 露 (外3名)

最終頁に統く

(54)【発明の名称】 コンクリート混和剤

(57)【要約】

【課題】 特に高強度コンクリートの高シェア一下での粘性低減と、凝結遅延の抑制の双方に優れた効果を発現するコンクリート混和剤の提供。

【解決手段】 アルキレンオキシド付加モル数が80~300のポリアルキレングリコール(メタ)アクリル酸エステル単量体(A)と、アルキレンオキシド付加モル数が5~30のポリアルキレングリコール(メタ)アクリル酸エステル単量体(B)と、アクリル酸系単量体若しくはジカルボン酸系単量体又はこれらの塩からなる単量体(C)とを、反応単位として(A)/(B)/(C)=51~80/10~45/1~40の重量比で重合して得られる共重合体を必須成分とすることを特徴とするコンクリート混和剤。

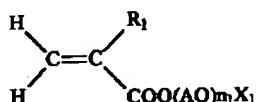
1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の一般式(a)で表される单量体(A)、下記の一般式(b)で表される单量体(B)、及び下記の一般式(c)で表される单量体(C)を、反応単位として(A)/(B)/(C)=51~80/10~45/1~40の重量比で重合して得られる共重合体を必須成分とすることを特徴とするコンクリート混和剤。

【化1】

(a)



(式中、R1: 水素又はメチル基

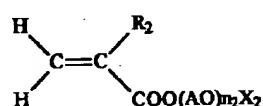
AO: 炭素数2~3のオキシアルキレン基

n1: 80~300の数

X1: 水素又は炭素数1~3のアルキル基
を表す。)

【化2】

(b)



(式中、R2: 水素又はメチル基

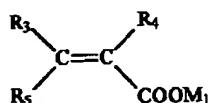
AO: 炭素数2~3のオキシアルキレン基

n2: 5~30の数

X2: 水素又は炭素数1~3のアルキル基
を表す。)

【化3】

(c)



(式中、R3~R5: 水素、メチル基又は(CH2)mCOOM2

M1, M2: 水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基又は置換アルキルアンモニウム基

m: 0~2の整数

を表す。)

【請求項2】 下記の一般式(a)で表される单量体(A)、

下記の一般式(b)で表される单量体(B)、下記の一般式

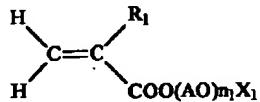
10

2

(c)で表される单量体(C)、下記の一般式(d-1)~(d-3)で表される单量体(D)、及び下記の一般式(e)で表される单量体(E)を、反応単位として[(A)+(D)+(E)]/(B)/(C)=51~80/10~45/1~40の重量比で重合して得られる共重合体を必須成分とし、单量体(A)、(D)及び(E)が重量比で(A)/[(D)+(E)]=50~100/0~50であることを特徴とするコンクリート混和剤。

【化4】

(a)



(式中、R1: 水素又はメチル基

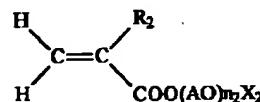
AO: 炭素数2~3のオキシアルキレン基

n1: 80~300の数

X1: 水素又は炭素数1~3のアルキル基
を表す。)

【化5】

(b)



(式中、R2: 水素又はメチル基

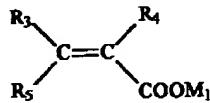
AO: 炭素数2~3のオキシアルキレン基

n2: 5~30の数

X2: 水素又は炭素数1~3のアルキル基
を表す。)

【化6】

(c)



(式中、R3~R5: 水素、メチル基又は(CH2)mCOOM2

M1, M2: 水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基又は置換アルキルアンモニウム基

m: 0~2の整数

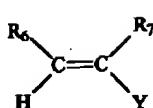
を表す。)

【化7】

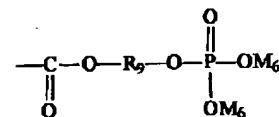
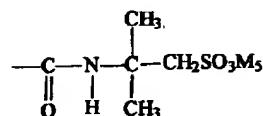
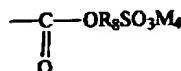
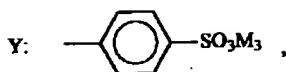
20

30

40

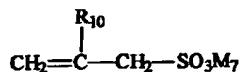
3
(d-1)

4

(式中、R₆、R₇：水素又はメチル基R₈、R₉：炭素数2～4のアルキレン基M₃～M₆：水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基又は置換アルキルアンモニウム基を表す。)

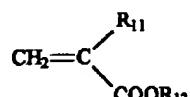
【化8】

(d-2)

(式中、R₁₀：水素又はメチル基M₇：水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基又は置換アルキルアンモニウム基を表す。)

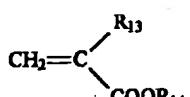
【化9】

(d-3)

(式中、R₁₁：水素又はメチル基R₁₂：炭素数1～6のアルキル基又はアルケニル基を表す。)

【化10】

(e)

(式中、R₁₃：水素又はメチル基R₁₄：炭素数2～6のヒドロキシアルキル基

*を表す。)

【請求項3】 単量体(A)が片末端低級アルキル(C₁～C₃)封鎖ポリエチレングリコールとアクリル酸又はメタクリル酸のエステル化物であり、単量体(B)が片末端低級アルキル(C₁～C₃)封鎖ポリエチレングリコールとアクリル酸又はメタクリル酸のエステル化物であり、単量体(C)がアクリル酸又はメタクリル酸である、請求項1又は2のコンクリート混和剤。

【請求項4】 共重合体の重量平均分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法/ポリエチレングリコール換算)が10,000～200,000である、請求項1から3の何れか1のコンクリート混和剤。

【請求項5】 設計基強度で21N/mm²を越える強度のコンクリートに使用されることを特徴とする、請求項1から4の何れか1のコンクリート混和剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はコンクリート混和剤に関する。更に詳しくは、セメントベースト、モルタル、及びコンクリート等の水硬性組成物の作業性に関する、シェア下の粘性低減に優れ、しかも硬化遲延のない優れた混和剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、高層建築物や大型構造物に対応して、コンクリートの高強度化が進んでいる。その中で、コンクリート混和剤への要求としては、高減水性やポンプ圧送時の粘性の低減、早期の型枠脱型のための遅延抑制剤などがある。

【0003】高強度化に対応する高性能減水剤としては、従来からナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物

(ナフタレン系)、メラミンスルホン酸ホルマリン縮合物(メラミン系)等がある。更に近年では、優れた分散性を発現するポリアルキレングリコールモノエステル系单量体とアクリル酸系及び/又はジカルボン酸系单量体との共重合物類等の水溶性ビニル共重合体(ポリカルボン酸系)等があり(特開昭58-74552号公報、特開昭62-70250号公報、特開昭62-78137号公報、特開昭62-70252号公報、特開昭62-119147号公報、特開平3-75252号公報、特開昭59-16263号公報等参照)、これらの減水剤を用いることで高強度化への対応が可能となつて10いる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の高強度領域のコンクリート組成物は、ニュートニアに近い流動特性を有する。そのため高シェア一下に於いては粘性が高く、ポンプ圧送時のポンプ負荷が極めて大きくなり、圧送は困難であるのが現状である。

【0005】また、従来の混和剤の分散性はなお不十分であり、高強度領域のコンクリートには混和剤の添加量が比較的多いことから、混和剤の影響による凝結遅延の問題があることが指摘されている。

【0006】このように、従来の混和剤では高シェア一下の粘性低減と凝結遅延抑制の両方の性能を満足するには至っておらず、その解決が望まれている。本発明の課題は、こうした解決を行いうるコンクリート混和剤、即ち特に高強度コンクリート分野に於いて有用であり、粘性低減と凝結遅延の何れも起こさないコンクリート混和剤を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは先に、コンクリート混和剤を構成する共重合体における、オキシアルキレン基(AO)の鎖長や共重合組成比等の影響について、分散保持性や気泡安定性等の面から鋭意検討した経緯がある。そして既に、長鎖のAOを有する单量体と、比較的短鎖のAOを有する单量体と、さらに(メタ)アクリル酸系や不飽和ジカルボン酸系单量体との共重合物が特異的な性能を発現することを確認している(特開平7-247150号公報参照)。今般、更に前述の粘性低減と遅延抑制性の観点から種々の検討を行った結果、特開平7-247150号公報の実施例の範囲とは異なる、先に確認されたものとは別の特定の範囲の共重合体がこれらの両方の性能を満足することを見出し、本発明に至った。

【0008】より端的に言えば、本発明者らは、長鎖のAOを有する单量体と、短鎖のAOを有する单量体と、(メタ)アクリル酸系单量体とを特定比率で重合して成る共重合体が、粘性低減と遅延抑制性の両性能に優れることを見出し、本発明を完成したものである。長鎖のAO系重合物や短鎖のAO系重合物、或いはこれらの配合物などでは、これらの両方の性能を満足することはできない。

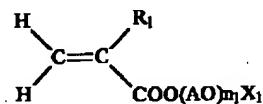
【0009】本発明により提供されるコンクリート混和

剤は、下記の一般式(a)で表される单量体(A)、下記の一般式(b)で表される单量体(B)、及び下記の一般式(c)で表される单量体(C)を、反応単位として(A)/(B)/(C)=51~80/10~45/1~40の重量比で重合して得られる共重合体を必須成分とすることを特徴としている。

【0010】

【化11】

(a)



【0011】(式中、R1: 水素又はメチル基

AO: 炭素数2~3のオキシアルキレン基

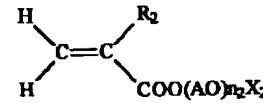
n1: 80~300の数

X1: 水素又は炭素数1~3のアルキル基
を表す。)

【0012】

【化12】

(b)



【0013】(式中、R2: 水素又はメチル基

AO: 炭素数2~3のオキシアルキレン基

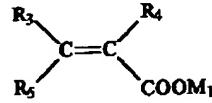
n2: 5~30の数

X2: 水素又は炭素数1~3のアルキル基
を表す。)

【0014】

【化13】

(c)



【0015】(式中、R3~R5: 水素、メチル基又は(C

H2)mCOOM2

M1, M2: 水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基又は置換アルキルアンモニウム基

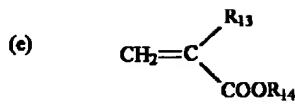
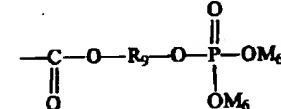
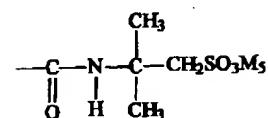
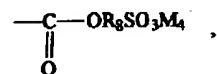
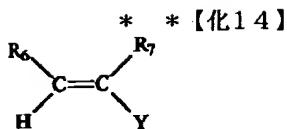
m: 0~2の整数

を表す。)

また本発明によればさらに、上記の一般式(a)で表される单量体(A)、上記の一般式(b)で表される单量体(B)、及び上記の一般式(c)で表される单量体(C)に加えて、下記の一般式(d-1)~(d-3)で表される单量体(D)、及び下記の一般式(e)で表される单量体(E)を、反応単位として[(A)+(D)+(E)]/(B)/(C)=51~80/10~45/1~40の重量比で重合して得られる共重合体を必須成分とし、单量体(A)、(D)及び(E)が重量比で(A)/[(D)+(E)]=50~100/0~50であることを特徴とするコンクリート混和剤が提供される。

【0016】

(d-1)

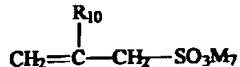


【0017】(式中、R₆、R₇:水素又はメチル基
R₈、R₉:炭素数2~4のアルキレン基
M₃~M₆:水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基又は置換アルキルアンモニウム基
を表す。)

【0018】

【化15】

(d-2)

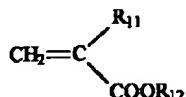


【0019】(式中、R₁₀:水素又はメチル基
M₇:水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基又は置換アルキルアンモニウム基
を表す。)

【0020】

【化16】

(d-3)



【0021】(式中、R₁₁:水素又はメチル基
R₁₂:炭素数1~6のアルキル基又はアルケニル基
を表す。)

【0022】

【化17】

※ 30 本発明のコンクリート混和剤をコンクリートに使用すれば、コンクリートの粘性低減、特に高シェアードでの粘性低減に極めて優れると共に、凝結遲延の抑制能にも優れる。短鎖系重合物と長鎖系重合物の混合物では、長鎖AOによる吸着阻害の面から、初期に短鎖系が優先的に吸着され、経時に長鎖系が吸着されていくことが予測され、セメントへの吸着速度と吸着形態が異なる。従ってセメント表面に短鎖系が密に吸着することで凝結遲延が生じ、粘性については経時に吸着される長鎖系の特徴が発現されるものと考えられる。これに対し、本発明のように構造中に長鎖/短鎖を有するグラフト構造物では、吸着速度と吸着形態に差異がなく、凝結遲延については長鎖、粘性については短鎖の両特長の特性を有するものと考えられる。しかしながら本発明は、こうした理論乃至機構によって何ら拘束されるものではない。また本発明のコンクリート混和剤は、高強度コンクリート、即ち設計基強度で21N/mm²を越える強度のコンクリートに特に有用である。

【0024】
※ 50 【発明の実施の形態】一般式(a)で表される単量体(A)としては、メトキシポリエチレングリコール、メトキシポリエチレンポリプロピレングリコール、エトキシポリエ

チレンポリプロビレングリコール、プロポキシポリエチレングリコール、等の片末端アルキル基封鎖ポリアルキレングリコールと(メタ)アクリル酸とのエステル化物や、(メタ)アクリル酸へのエチレンオキシド、プロビレンオキシド付加物を用いることができる。好ましくは、片末端低級アルキル($C_1 \sim C_3$)封鎖ポリエチレングリコールと(メタ)アクリル酸とのエステル化物である。ポリアルキレングリコールの付加モル数は80~300であり、好ましくは110~300更には110~200が好ましい。他の单量体との兼ね合いにもよるが、一般に80未満になると凝結遲延性が大きくなる傾向があり、また300を越えると重合性と分散性が低下する傾向がある。

【0025】エチレンオキシド、プロビレンオキシドの両付加物については、ランダム付加、ブロック付加、交互付加等のいずれでも用いることができる。

【0026】次に一般式(b)で表される单量体(B)としては、ポリアルキレングリコールの付加モル数以外は前記单量体(A)と同様のものが挙げられる。ポリアルキレングリコールの付加モル数は5~30であるが、これは5未満になると一般に分散性の低下が増大傾向となり、30を越えると粘性が増大傾向となるためである。この場合も他の单量体との兼ね合いにもよるが、5~25がより好ましい。

【0027】エチレンオキシド、プロビレンオキシドの両付加物については、ランダム付加、ブロック付加、交互付加等のいずれでも用いることができる。

【0028】また一般式(c)で示される单量体(C)としては、不飽和モノカルボン酸系单量体として、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸が、また不飽和ジカルボン酸系单量体として、無水マレイン酸、マレイン酸、無水イタコン酸、イタコン酸、フマル酸が挙げられ、これらはアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、アミン塩等として用いることができる。好ましくはアクリル酸又はメタクリル酸である。

【0029】本発明の共重合体を構成する单量体(A)、(B)、(C)の反応単位が、 $(A)/(B)/(C) = 51 \sim 80 / 10 \sim 45 / 1 \sim 40$ (重量比)の範囲であると、粘性の低減と遅延抑制性の両方の性能を満足することができる。好ましくは、 $(A)/(B)/(C) = 55 \sim 75 / 15 \sim 40 / 1 \sim 40$ (重量比)であり、より好ましくは $(A)/(B)/(C) = 55 \sim 75 / 15 \sim 30 / 10 \sim 20$ (重量比)の範囲である。

【0030】一般式(d-1)~(d-3)で示される单量体(D)としては、スチレンスルホン酸又はこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、アミン塩又は置換アミン塩；スルホエチル(メタ)アクリレート、スルホプロピル(メタ)アクリレート等のスルホアルキル($C_1 \sim C_4$) (メタ)アクリレート又はこれらの前記と同様の塩；2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸又はこれらの前記と同様の塩；ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートモノリン酸エステル等のヒドロ

キシアルキル($C_1 \sim C_4$) (メタ)アクリレートモノリン酸エステル又はこれらの前記と同様の塩；炭素数1~6の直鎖若しくは分岐鎖アルキルのアルキル(メタ)アクリル酸エステル、好ましくは炭素数1~3の直鎖若しくは分岐鎖アルキルのアルキル(メタ)アクリル酸エステル等が挙げられる。好ましくは、スチレンスルホン酸若しくはスルホアルキル($C_1 \sim C_4$) (メタ)アクリレート又はこれらの塩である。また塩としてはアルカリ金属塩が好ましい。

【0031】さらに一般式(e)で示される单量体(E)として、炭素数2~6のヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステルを用いることができる。ここで、一般式(e)中の R_{14} としては、炭素数2~4のヒドロキシアルキルが、得られる重合体の水への溶解性が良い点でより好ましいが、直鎖、分岐鎖の形態については特に限定されるものではない。好ましくはヒドロキシエチル(メタ)アクリレートである。

【0032】コンクリート混和剤を構成する共重合体が、一般式(A)、(B)、(C)、(D)、(E)の单量体を重合して得られる場合、共重合体は、これらの单量体を反応単位として $[(A)+(D)+(E)]/(B)/(C) = 51 \sim 80 / 10 \sim 45 / 1 \sim 40$ の重量比で重合して得られる。粘性低減と遅延抑制性の両方性能の面から、 $[(A)+(D)+(E)]/(B)/(C) = 55 \sim 75 / 15 \sim 40 / 2 \sim 30$ がより好ましい。また单量体(A)、(D)及び(E)の重量比は、 $(A)/[(D)+(E)] = 50 \sim 100 / 0 \sim 50$ である。 $(A)/[(D)+(E)] = 55 \sim 95 / 5 \sim 45$ (重量部)の範囲が、粘性低減と遅延抑制性の観点から好ましく使用される。

【0033】なお本発明の効果を損なわない範囲で、他の共重合可能な单量体を共重合してもよい。こうした单量体の例としては、アクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、スチレン等が挙げられる。

【0034】本発明に係わる共重合体は、公知の方法で製造することができる。その製造法の例として、特開昭59-162163号公報、特開昭62-70250号公報、特開昭62-78137号公報、米国特許第4870120号、米国特許第5137945号等に示す溶媒重合法が挙げられる。即ち、適当な溶媒中で、上記单量体(A)、(B)及び(C)、又は(A)、(B)、(C)、(D)及び(E)を上記の如き割合で組み合わせて重合させることによって製造可能である。例えば水や炭素数1~4の低級アルコール中、過硫酸アンモニウム、過酸化水素等の重合開始剤の存在下、必要ならば亞硫酸水素ナトリウムやメルカプトエタノール等を添加し、N2雰囲気下50~100°Cで0.5~10時間反応させればよい。

【0035】本発明における共重合体の重量平均分子量(ゲルバーミエーションクロマトグラフィー法/ポリエチレングリコール換算)は、流動付与性及び流動保持性の観点より6,000~1,000,000の範囲が良く、10,000~20,000がより好ましい。

【0036】更に本発明のコンクリート混和剤には、高

11

性能減水剤を含有することも可能である。高性能減水剤を含有することにより、広い配合(W/C)範囲において、低い粘性、高い初期流動性、高い流動保持性を得ることが可能となる。

【0037】こうした高性能減水剤の一例を示せば、ナフタレン系(例えばマイティ150:花王(株)製)、メラミン系(例えばマイティ150V-2:花王(株)製)、アミノスルホン酸系(例えばパリックFP:藤沢化学(株)製)、ポリカルボン酸系(例えばマイティ2000WHZ:花王(株)製)等が挙げられる。これら公知の高性能減水剤の中で、特に特開平7-223852号公報に示される炭素数2~3のオキシアルキレン基110~300モルを導入したポリアルキレングリコールモノエステル系单量体とアクリル酸系重合体の共重合物系を含有するものは、粘性低減効果に優れ、好ましい。

【0038】本発明のコンクリート混和剤のコンクリートへの添加量は、セメントに対して固形分で0.02~1.0重量%が好ましく、0.05~0.5重量%が更に好ましい。

【0039】尚、本発明のコンクリート混和剤は、さらに公知の添加剤(材)と併用することができる。例えば、AE剤、AE減水剤、流動化剤、遲延剤、早強剤、促進剤、起泡剤、発泡剤、消泡剤、増粘剤、防水剤、防*

12

*泡剤や珪砂、高炉スラグ、フライアッシュ、シリカヒューム等が挙げられる。

【0040】さらに本発明のコンクリート混和剤は水硬性のセメント類を組成とするセメントペーストやモルタル、コンクリート等に添加するものであり、その内容について限定されるものではない。しかし特に高シェアードでの用途に適し、また高強度コンクリートに好ましく使用される。

【0041】

10 【実施例】以下、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。以下の例において、「%」は「重量%」である。また、実施例中に示す共重合体の重量平均分子量は、ゲルバーミネーションクロマトグラフィー法/ポリエチレングリコール換算により求めたものである。

【0042】本発明における共重合体に使用した单量体(A)、(B)、(C)、(D)、(E)の内容と記号を表1に示す。但し、EOはエチレンオキシド、POはプロピレンオキシドを表し、付加モル数は平均付加モル数を表す。

20 【0043】

【表1】

A-1	メタノールEO付加物メタクリレート	(EO付加モル数=118)
A-2	メタノールEO付加物メタクリレート	(EO付加モル数=180)
A-3	メタノールEO付加物アクリレート	(EO付加モル数=275)
A-4	メタノールEO/POランダム付加物メタクリレート	(EO=125, PO=10)
A-5	メタノールEO付加物メタクリレート	(EO付加モル数=350)
B-1	メタノールEO付加物アクリレート	(EO付加モル数=25)
B-2	メタノールEO付加物メタクリレート	(EO付加モル数=9)
B-3	メタノールEO付加物アクリレート	(EO付加モル数=65)
C-1	メタクリル酸	
C-2	アクリル酸	
D-1	2-スルホエチルメタクリレートNa塩	
D-2	メチルアクリレート	
D-3	p-スチレンスルホン酸Na塩	
E-1	2-ヒドロキシエチルアクリレート	
E-2	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	

【0044】以下に共重合体の製造例を、混和剤No.3について例示して示す。表2には、同様にして製造した混和剤No.1~14の組成及び分子量を示す。

【0045】製造例(混和剤No.3)

攪拌機付き反応容器に水340重量部を仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75°Cまで昇温した。A-1 270重量部、B-2 112.5重量部、及びC-1 67.5重量部を水292.5部へ混合溶解したものと、20%過硫酸アンモニウム水溶液36.3重量部と、20%2-メルカプトエタノ※

40 ※一ル水溶液39重量部の三者をそれぞれ同時に2時間かけて滴下した。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液12.1重量部を30分かけて滴下し、1時間同温度(75°C)で熟成した。熟成後95°Cに昇温して35%過酸化水素10.3重量部を30分かけて滴下し、2時間同温度(95°C)で熟成し、熟成終了後に48%水酸化ナトリウム47.1重量部にて中和し、分子量65,000の共重合体を得た。

【0046】

【表2】

13

14

混和剤NO.	単量体の種類及び重量					分子量
	(A) wt%	(B) wt%	(C) wt%	(D) wt%	(E) wt%	
1	A-1 55	B-2 25	C-1 20	— 0	— 0	25,000
2	A-2 75	B-1 15	C-2 10	— 0	— 0	77,000
3	A-1 60	B-2 25	C-1 15	— 0	— 0	65,000
4	A-2 70	B-1 15	C-2 10	— 0	E-1 5	28,000
5	A-3 45	B-2 15	C-1 25	D-1 10	E-2 5	32,000
6	A-1 55	B-2 22	C-1 3	D-2 20	— 0	55,000
7	A-4 60	B-1 20	C-1 15	D-3 5	— 0	46,000
8	A-1 90	— 0	C-1 10	— 0	— 0	70,000
9	— 0	B-2 75	C-1 25	— 0	— 0	33,000
10	A-5 60	B-1 20	C-2 20	— 0	— 0	22,000
11	A-1 55	B-3 25	C-2 20	— 0	— 0	50,000
12	— 0	B-3 85	C-1 15	— 0	— 0	43,000
13	A-1 13	B-2 53	C-1 34	— 0	— 0	38,000
14	A-2 80	B-1 5	C-1 5	— 0	— 0	105,000

【0047】[コンクリート混和剤としての評価]コンクリートの配合条件を表3に示す。

【0048】

【表3】

コンクリート配合量と使用材料

W/C (%)	s/a (%)	単位量(kg/m ³)			
		C	W	S	G
28.0	44.7	587	170	712	941
使用材料					
W	水道水				
C	低発熱ポルトランドセメント 比重=3.22				
S	紀の川産川砂 比重=2.58				
G	和歌山産砕石 比重=2.75				
s/a	砂/砂+砂利(容積率)				

【0049】また下記の表4は、表5における評価に際して比較混和剤No.15~18として用いた混和剤No.8と混和剤No.9の配合物の配合比率を示している。

【0050】

【表4】

混和剤NO.8/混和剤NO.9配合比率	共重合換算重量(%)		
	A-1	B-2	C-1
0/100	0	75	25
30/70	27	52.5	20.5
50/50	45	37.5	17.5
70/30	63	22.5	14.5
80/20	81	7.5	12.5
100/0	90	0	10

* 【0051】コンクリートの製造は、材料と混和剤を強制2軸ミキサーで90秒×3分間混練りして調製すること

20 により行った。初期流動性(スランプフロー値)は、60±5cmになるように本発明品及び比較品の混和剤の添加量を調整した。従って添加量の少ないものほど分散性が良いことを示している。なお添加量は、セメントに対する固形分換算で示す。また初期空気量が2±0.5%になるように、気泡連行剤(マイティAE-03:花王(株)製)と消泡剤(アンチフォームE-20:花王(株)製)で調整した。コンクリート組成物の高シェア一下の流動性に係わる試験は、スランプフロー値の測定において、フロー値50cmに達するコンクリートの拡がり速度(秒)

30 を測定することによって行った。時間の短いものほど流動性が良いことを示している。

【0052】凝結試験はコンクリートを5mmふるいにかけて通過したモルタルを用いて、貫入測定機で測定した。凝結遲延を生じないものを良とする。スランプフロー値の測定法はJIS-A1101法に準じた。空気量の測定法はJIS-A1128法により、また凝結時間の測定はASTM-C403法によった。評価結果を表5に示す。

【0053】

【表5】

40

*

15

16

区分	混和剤NO.	添加量 (%)	スランプ値 (cm)	括り速度		凝結時間	
				秒	判定	時一分	判定
本発明品	1	0.20	58	5.5	○	6-23	○
	2	0.18	60	5.8	○	6-05	○
	3	0.19	59	4.9	◎	6-10	○
	4	0.23	60	5.7	○	6-03	○
	5	0.25	61	5.7	○	6-10	○
	6	0.21	58	5.9	○	6-05	○
	7	0.20	60	5.1	○	6-06	○
比較品	8	0.20	57	8.5	×	6-21	○
	9	0.30	63	6.0	○	9-59	×
	10	0.35	62	9.8	×	6-13	○
	11	0.23	58	8.2	×	6-23	○
	12	0.27	62	6.9	△	8-57	×
	13	0.23	60	6.0	○	9-02	×
	14	0.27	62	7.8	×	6-10	○
	15	0.32	60	6.4	△	8-56	×
	16	0.28	61	6.8	△	8-23	×
	17	0.28	60	7.6	×	7-23	×
	18	0.24	59	8.4	×	6-35	△

粘性(括り速度)判定: ◎ 5秒以下、○ 5~6秒、△ 6~7秒、× 7秒以上
凝結性判定: ○ 6-30以下、△ 6-30~7、× 7以上

【0054】

【発明の効果】表1から明らかなように、本発明の混和剤は比較品の混和剤に比べて、コンクリート組成物の流動性とその硬化の遅延抑制性に優れることがわかる。すなわち本発明によるコンクリート混和剤をコンクリート組成物に添加すれば、高強度コンクリート組成物のポンプ圧送性を容易とことができ、しかも凝結遅延が小さいことから、型枠脱型が遅れることなく、工期短縮が可能となる。

【0055】また比較混和剤No. 8、9、15~18の評価結果から、長鎖AO系と短鎖AO系の単なる配合品には相加効果しかないことがわかる。これに対し、単量体の重量

*剤No. 1及び3の評価結果を比べてみると、本発明の共重合体からなる混和剤は分散性、シェア一下の流動性、凝結性がどれも良く、相乗効果が得られていることが理解される。

【0056】さらに比較混和剤No. 12は、本発明の単量体(A)と(B)の中間のAO鎖長を有する単量体を用いたものであるが、その評価結果から示されるように、こうしたものを本発明の単量体(A)と(B)の代わりに用いても、所望とする性能は得られない。本発明の如く長鎖AOと短鎖AOの単量体を所定の重量比で共重合してなる系により、高シェア一下の粘性低減と凝結遅延抑制という双方の性能を満たすことができる。

比がこれらの比較混和剤No. 16とNo. 17の間にある、混和*

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号

F I

C 0 8 F 2 9 0 / 0 6

C 0 8 F 2 9 0 / 0 6

// C 0 4 B 1 0 3 : 3 0

(72)発明者 佐藤 孝洋
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研
究所内

(72)発明者 代田 協一
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研
究所内